

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042874

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-222732

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 24.07.2000

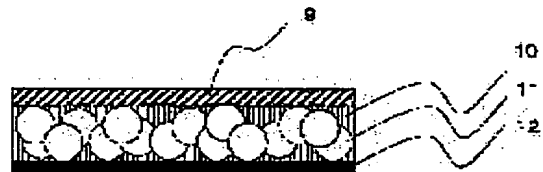
(72)Inventor : YAMADA KAZUO  
NISHIMURA NAOTO  
TORATA NAOTO  
NISHIJIMA SHUMEI  
MITACHI TAKEHITO  
MATSUDA MASAKO

## (54) POLYMER SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the load characteristic and cycle characteristic of a polymer secondary battery.

**SOLUTION:** This polymer secondary battery is provided with a negative electrode layer having at least a carbon material as an active material; a positive electrode layer having a chalcogen material containing at least lithium, as an active material; and a polymer solid electrolyte layer interposed between the positive and negative electrode layers. At least one of the positive electrode layer and negative electrode layer includes the same solid electrolyte as or a different solid electrolyte from a solid electrolyte included in the polymer solid electrolyte layer. The solid electrolyte is constituted by previously impregnating its precursor as a solution in the positive electrode layer or negative electrode layer and cross-linking after placing the polymer solid electrolyte layer on the positive electrode layer or negative electrode layer. Resistance inside the battery can thereby be reduced to provide the polymer secondary battery with excellent high load characteristic.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42874

(P2002-42874A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

4/58

4/58

D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-222732(P2000-222732)

(22)出願日 平成12年7月24日(2000.7.24)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 山田 和夫

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

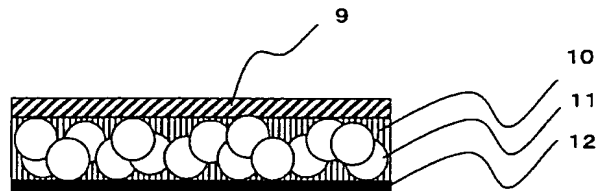
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー二次電池

(57)【要約】

【課題】 ポリマー二次電池の負荷特性およびサイクル特性を改善することを課題とする。

【解決手段】 少なくとも炭素材料を活性物質とする負極層と、少なくともリチウムを含有するカルコゲン化合物を活性物質とする正極層と、前記正負極層間に介在する高分子固体電解質層とを備えたポリマー二次電池であって、少なくとも正極層あるいは負極層の一方が、高分子固体電解質層に含まれる固体電解質と同一または異なる固体電解質を含み、固体電解質が、その前駆体を正極層あるいは負極層内に予め溶液として含浸させ、正極層あるいは負極層の上に前記高分子固体電解質層を載置した後、架橋させたものであることで、電池内部の抵抗を低減することが可能となり、高負荷特性に優れたポリマー二次電池が提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも炭素材料を活物質とする負極層と、少なくともリチウムを含有するカルコゲン化合物を活物質とする正極層と、前記正負極層間に介在する高分子固体電解質層とを備えたポリマー二次電池であって、少なくとも正極層あるいは負極層の一方が、高分子固体電解質層に含まれる固体電解質と同一または異なる固体電解質を含み、固体電解質が、その前駆体を正極層あるいは負極層内に予め溶液として含浸させ、正極層あるいは負極層の上に前記高分子固体電解質層を載置した後、架橋させたものであることを特徴とするポリマー二次電池。

【請求項 2】 正極層あるいは負極層に含まれる固体電解質が、その前駆体に紫外線を照射することにより架橋させたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー二次電池。

【請求項 3】 正極層あるいは負極層中の固体電解質が、有機電解液を含むゲル状の電解質であり、有機電解液が低沸点溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載のポリマー二次電池。

【請求項 4】 正極層あるいは負極層中の固体電解質が、高分子固体電解質層より低いポリマー濃度を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載のポリマー二次電池。

【請求項 5】 炭素材料が、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 に記載のポリマー二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリマー二次電池に関し、更に詳しくは、周囲温度下で可逆的に作動するイオン伝導性化合物（固体電解質）を用い、特にイオン伝導性化合物と、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極とを用いたポリマー二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】現在市販されているリチウム一次電池やリチウム二次電池などの非水電解液電池の電解質として、一般的に有機溶媒に電解質塩を溶解した有機電解液が用いられているが、この有機電解液は、部品外部への液漏れ、電解物質の溶出、揮発などが発生しやすいため、長期信頼性などの問題や、封口工程での電解液の飛散などが問題となっていた。

【0003】また、近年になって、負極に金属リチウムやその合金を利用するかわりに、リチウムイオンの吸蔵・放出過程を利用した炭素材料や導電性高分子などのマトリックス材料が開発された。これにより、金属リチウムやその合金を利用した場合に起こったデンドライトの生成が原理上起こらなくなり、電池内部の短絡という問

題が激減するに至った。特に、炭素材料は他の材料よりもリチウムの吸蔵・放出電位がリチウムの折出・溶解電位に近いことが知られている。中でも黒鉛材料は、理論的に炭素原子 6 個に対してリチウム原子 1 個の割合でその結晶格子中にリチウムを取り込むことができることから、単位重量および単位体積あたり高い容量を有する炭素材料である。さらに、リチウムの挿入・離脱の電位が平坦であり、化学的に安定であり電池のサイクル安定性にも大きく寄与するものである。

【0004】例えば、J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 2009 (1990)、特開平 4-115457 号公報、特開平 4-115458 号公報、特開平 4-237971 号公報などに示された黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いるもの、また特開平 4-368778 号公報、特開平 5-28996 号公報、特開平 5-114421 号公報などに示される表面処理した黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いるものなどがあ

る。

【0005】黒鉛系炭素材料は、エチレンカーボネート（EC）を主体とする有機電解液を用いることによって、ほぼ理論容量に近い放電容量が得られる。また、その充放電の電位がリチウムの溶解・折出の電位よりわずかに高く、かつ非常に平坦であるため、黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いて電池を作製した場合に、高容量かつ電池電圧の平坦性が高い二次電池が実現でき、電池の高容量化を達成できる。

【0006】しかしながら黒鉛系炭素材料は、その結晶性が高いため有機電解液の分解を引き起こすという問題点が残されている。例えば、有機電解液用溶媒であるプロピレンカーボネート（PC）はその電位窓の広さ、凝固点の低さ（ $-70^{\circ}\text{C}$ ）または化学的安定性の高さから、リチウム電池用の電解液の溶媒として広く用いられている。

【0007】しかしながら、黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いた場合、PC の分解反応が顕著に起こり、10% の PC が電解液に存在するだけで黒鉛系炭素材料からなる負極は充放電ができないということが、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 1746 (1995) で報告されている。

【0008】また、近年、低温でのイオン伝導度を改善するために種々の低粘度溶媒と EC とを混合した有機電解液に関しての報告がなされてきている。しかしながら、その揮発性の問題、漏液性の問題などを残している。

【0009】近年、耐漏液性、高い安全性、長期保存性を向上させることを目的として、高いイオン伝導性を有するイオン伝導性ポリマーが報告され、上記の問題を解決する手段の 1 つとして、さまざまな研究が進められている。現在検討されているイオン伝導性ポリマーの 1 つとして、エチレンオキシドを基本単位とするホモポリマ

一またはコポリマーの直鎖状高分子、網状架橋高分子または樹型高分子などが提案され、ほぼ実用化されつつある。上記のイオン伝導性ポリマーを用いた電池については、特許文献などに広く記載されており、例えば、アーマンド (Armand) らによる米国特許第 4, 303, 748 号 (1981) やノース (North) の米国特許第 4, 589, 197 号 (1986) およびフーパー (Hooper) らの米国特許第 4, 547, 440 号 (1985) などに代表される。これらの特徴として挙げられるのが、ポリエーテル構造を有する高分子材料中に電解質塩を溶解したイオン伝導性ポリマーを用いていることである。これらの提案のイオン伝導性ポリマーは、電気自動車電源となる大型リチウム二次電池用の電解質として研究・開発がなされているが、上述のイオン伝導性ポリマーは、室温以下でのイオン伝導度が低い

ため、特に携帯電子機器の駆動用電源やメモリーバックアップ電源向けの電池に要求される小型・軽量かつ高エネルギー密度化の実現が困難である。  
【0010】一方、上述のイオン伝導性ポリマーよりもさらにイオン伝導性の向上を図る方法として、例えば特開昭 59-149601 号公報、特開昭 58-75779 号公報や米国特許第 4, 792, 504 号などに代表されるような、イオン伝導性ポリマーに有機溶媒 (特に好ましくは EC あるいは PC などの高誘電率有機溶媒) を添加して、固体状態を保持する方法も提案されている。しかしながら、これら提案された方法を用いた場合、イオン伝導度は確実に向上するが、そのフィルム強度は著しく低下する。すなわち、上述の方法を用いた場合においても、実際にイオン伝導性ポリマー薄膜を電極間に積層して、電池やエレクトロクロミック素子などを組み立てたときに、電解質層が圧縮変形により破損し、微短絡を生じる可能性があった。

【0011】また、二次電池では充電や放電時での電極活物質の体積膨張・収縮に対して、電解質層も圧縮・緩和という力を受ける。したがってイオン伝導性ポリマーの性能向上には、イオン伝導性の向上と同時に機械的特性の向上についての考慮も必要である。

【0012】上記の問題を解決すべく、電解質層のイオン伝導度と機械的強度ともに高めようと、開発がなされているがまだ十分満足できるものではなく、実際にはイオン伝導性の向上と機械的特性の向上、さらには生産性を考慮に入れた固体電解質層の取扱いすべてを満足する固体電解質を得ることは非常に困難である。

【0013】

【課題を解決するための手段】以上の問題を鑑みて鋭意検討した結果、この発明の発明者らは、負極活物質に、炭素材料を用い、特に、表面に非晶質炭素が付着させた黒鉛粒子を用いることにより、イオン伝導体に含まれるイオン伝導性化合物の分解を抑え、さらに充放電サイクルに伴う電解質層の機械的強度の低下も改善し、イオン

伝導性化合物を用いた電池の性能を向上できることを見い出したものである。

【0014】すなわち、この発明は、少なくとも炭素材料を活物質とする負極層と、少なくともリチウムを含有するカルコゲン化合物を活物質とする正極層と、前記正負極層間に介在する高分子固体電解質層とを備えたポリマー二次電池であって、少なくとも正極層あるいは負極層の一方が、高分子固体電解質層に含まれる固体電解質と同一または異なる固体電解質を含み、固体電解質が、その前駆体を正極層あるいは負極層内に予め溶液として含浸させ、正極層あるいは負極層の上に前記高分子固体電解質層を載置した後、架橋させたものであることを特徴とするポリマー二次電池を提供するものである。

【0015】さらには、電極内部で架橋された固体電解質と、正負極間に介在する高分子固体電解質層を構成する固体電解質が異なることを特徴とする。

【0016】上記構成とすることにより、従来の電池に比べて以下の点で極めて優れたポリマー二次電池、殊に小型・軽量電池として好適なポリマー二次電池を提供するものである。

【0017】1) 少なくとも一方の電極が、電極上に前記高分子固体電解質層を載置した後、予め電極内部に含浸させた固体電解質の前駆体を架橋することにより、電極内部の電極構成物と固体電解質の界面の接触抵抗を低下させ、かつ正極/高分子固体電解質層/負極間に存在する 2 つの接触界面の内、少なくとも一方を減らすことが可能となり、電池の高負荷放電時の性能劣化を抑えることができる。

【0018】2) 高性能、高エネルギー密度を有すること。特にこの発明では、電極/固体電解質界面の接触抵抗を低減し、高分子固体電解質層の機械的特性の向上を図ることにより、高分子固体電解質層の膜厚を薄くでき、それによって電池内部抵抗の低減、および電極活物質の充填率の向上が可能となり上記目的を達成することができる。

【0019】3) 非常に高い作業性を有すること。特にこの発明は、高分子固体電解質層と予め電極内部に含ませた固体電解質前駆体および電解液と共に架橋することにより、正極/高分子固体電解質層/負極の貼り合わせ工程の工数を低減することにより上記目的を達成することができる。

【0020】4) 電極内部で架橋された固体電解質を、正負極間に介在する高分子固体電解質層を構成するそれと異ならせることにより、電極中の固体電解質に求められる特性 (活物質との接着性など) と正負極間に介在する高分子固体電解質層に求められる特性 (機械的強度、膜形成時にフィルムをかぶせる場合にはそのフィルムとの剥離性など) を分けて考えることが可能となり、信頼性の高い、生産性に優れたポリマー二次電池を作製することが可能となる。

## 【0021】

【発明の実施の形態】この発明においては、負極活物質がリチウムイオンの吸蔵放出過程を利用した炭素材料であるため、充電時にデンドライト状リチウムの析出などがなく、電池の短絡などが激減し、安全性が向上する。炭素材料としては従来より使用されている周知の材料を使用することができ、例えば天然黒鉛、石油コークス、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル焼成炭素、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素、結晶性の高い黒鉛の表面に非晶質炭素層を形成した黒鉛材料などが挙げられる。それら炭素材料の中でも、結晶性の発達した黒鉛材料は、電池の電圧が平坦であり、エネルギー密度が大きくなり、好ましい。更に黒鉛材料の中でも、特に、負極活物質が表面に非晶質炭素を付着した黒鉛粒子であるため、イオン伝導性化合物からなる高分子固体電解質層の分解を防ぐことが可能であるため、漏液がなくなり、ひいては長期信頼性が向上する。

【0022】ここで、表面に非晶質炭素が付着した黒鉛粒子は、芯材となる粒子状炭素材料（以下「芯材炭素材料」乃至「芯材となる炭素材料」あるいは単に「芯材」ということもある）を被覆形成用炭素材料用原料（例えば、タール、ピッチなどの石炭系重質油あるいは石油系重質油；以下単に「重質油など」ともいう）に浸漬させた後、これを重質油などから分離するに際し、特定の手段を採用する場合には、芯材表面がピッチで均一に覆われている炭素材料を製造し得ることを見出した。そして、この様にして得られた二層構造の炭素材料粒子は、球状乃至楕円体状あるいはそれに近似する形状をしており、炭素結晶のエッジ部分が丸くなった様な形状をしていることが判明した。さらに、BET法による測定の結果、処理前の芯材炭素材料に比べて、粒子の比表面積の値が小さくなっており、BET法による比表面積に関与する細孔が、何らかの様式で塞がれていることも明らかとなった。

【0023】この発明によれば、芯材となる炭素材料のエッジおよび基底面の一部または全部に重質油などに由来する炭素材料が付着するか、あるいはエッジおよび基底面の一部または全部が該炭素材料により被覆されており、ほぼ球状乃至楕円体状であることを特徴とする粒子状被覆炭素材料が提供される。この炭素材料においては、BET法により測定される比表面積に関与する細孔が、重質油などに由来する炭素の付着あるいは被覆により塞がれており、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（好ましくは $1\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 程度）である。比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると、電解質との接触面積が広くなりイオン伝導性化合物との副反応が起こり易くなるので好ましくない。

【0024】この発明においては、芯材となる炭素材料として、X線広角回折法による(002)面の平均面間

隔( $d_{002}$ )が $0.335\sim 0.340\text{ nm}$ 、(002)面方向の結晶子厚み( $L_c$ )が $10\text{ nm}$ 以上（より好ましくは、 $40\text{ nm}$ 以上）、(110)面方向の結晶子厚み( $L_a$ )が $10\text{ nm}$ 以上（より好ましくは、 $50\text{ nm}$ 以上）である結晶性の高い黒鉛材料を使用する。

( $d_{002}$ )が $0.340\text{ nm}$ より大きく、( $L_c$ )および( $L_a$ )が $10\text{ nm}$ 以下であると炭素材料の結晶性が低く、放電容量が低くなるので好ましくない。

【0025】この発明による炭素材料においては、上記の芯材の結晶化度に比べ、芯材表面に付着しあるいは芯材表面を被覆している炭素材料（以下、被覆形成用炭素材料ともいう）の結晶化度が低いことが特徴である。

【0026】また、この発明による炭素材料の真比重の値は、 $1.50\sim 2.26\text{ g/cm}^3$ の範囲である。真比重が $1.50\text{ g/cm}^3$ より低いと電池内の負極活物質充填率が低く、電池のエネルギー密度が低いので好ましくない。また真比重が $2.26\text{ g/cm}^3$ より高いと黒鉛単結晶となり、電池材料としての成形性に乏しい。

【0027】正極層または負極層に含まれる固体電解質は、当該分野でイオン伝導性化合物と称される公知の化合物をいずれも使用することができる。高分子固体電解質では、電解質と電解質の解離を行う高分子から構成された物質、高分子にイオン解離基を持たせた物質等がある。電解質の解離を行う高分子として、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体、該誘導体を含むポリマー、リン酸エステルポリマー等がある。また上記のような高分子と有機溶媒を用いたゲル状の固体電解質は、液漏れの心配のない固体電解質の特徴と、液体に近いイオン伝導性を併せ持ち、非常に有望である。

【0028】ゲル電解質の骨格となる有機化合物は、電解質の溶媒と親和性があり、重合可能な官能基を有する化合物であれば、特に制限はない。例えばポリエーテル構造及び不飽和二重結合基を有するもの、オリゴエステルアクリレート、ポリエステル、ポリイミン、ポリチオエーテル、ポリサルファン等の単独もしくは二重以上の併用が挙げられる。なお、溶媒との親和性からポリエーテル構造及び不飽和二重結合基を有するものが好ましい。ポリエーテル構造単位としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、グリシジルエーテル類等が挙げられ、これらの単独又は二種以上の組み合わせが好適に用いられる。また、二種以上の組み合わせの場合、その形態はブロック、ランダムを問わず適宜選択できる。更に、不飽和二重結合基としては、例えばアリル、メタリル、アクロイル、メタロイル基等が挙げられる。

【0029】また、ゲル電解質に用いる有機溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート等の環状カーボ

ネート類と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらを用いることができる。

【0030】電解質塩として、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、リンフッ化リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、6フッ化砒酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、6フッ化アンチモン酸リチウム ( $\text{LiSbF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロ酢酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{COO}$ )、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 等のリチウム塩が挙げられ、これらの一種以上を混合して用いることができる。

【0031】ゲル電解質は、前記で選ばれた溶媒に電解質塩を溶解することによって電解液を調整し、上記有機化合物と混合し、重合させることによって得られる。

【0032】特に、ECかならなる溶媒にPC、GBL、EMC、DMCあるいはDECから選ばれる1種以上の溶媒を混合した混合有機溶媒にLi塩を溶解した有機電解液を含むゲルであることが、表面に非晶質炭素が付着した黒鉛系の炭素材料を活物質とする負極での分解が少ないことから好ましい。

【0033】ここで、イオン伝導性化合物と有機電解液との重量比が、30:70~2:98の範囲であることが好ましい。イオン伝導性化合物の重量比が30よりも高いとイオン伝導度が十分でなく、また、イオン伝導性化合物の重量比が2よりも低いと機械的強度が十分に得られない。また、その有機電解液中のEC成分が2~55重量%であり、かつLi塩が3~35重量%であることが、イオン伝導度が十分満足いくものであるのが好ましい。さらには、EC成分が2~35重量%であることが低温におけるイオン伝導度の低下を少なくさせることができる。

【0034】この発明における、低沸点溶媒とは沸点が100℃未満の溶媒を意味し、上記記載の電解液のなかで、例えばプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル；ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (EMC) などの鎖状炭酸エステル；テトラヒドロフランまたはその誘導体などが挙げられる。低粘度溶媒は電解液全体の粘度を下げ、イオン伝導度が向上するとともに、低温での特性を向上することが可能である反面、その揮発性が高いため、電極を貼り合わせるような

作製法をとる場合にはその表面の低沸点溶媒が揮発し、貼り合わせ界面における界面抵抗が増大する場合がある。しかし、この発明の構成を採用することにより、最表面に低沸点溶媒を含まない層を載置することが可能となるため、電極内部に電解液として低沸点溶媒を混合した固体電解質を使用することが可能となり、その特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0035】高分子固体電解質層を構成する固体電解質としては、特に限定されることなく、当該分野で公知の固体電解質をいずれも使用することができる。具体的には、上記電極に含まれる架橋された固体電解質と同じものをいずれも使用することができる。更に、上記に例示したLi塩および有機溶媒を含んでいてもよい。

【0036】また、高分子固体電解質層に含まれる固体電解質が、電極に含まれる固体電解質と異なる場合、その固体電解質の物理的な性質として、ある材料への接着強度がある。この発明における電池系では、充放電に伴い、活物質の体積変化がおこる。従って活物質に接している固体電解質（即ち、電極に含まれる固体電解質）は、該活物質材料との接着強度が強い材料を用いることにより、体積変化に追従し、長期信頼性を得ることが可能となる。

【0037】一方、製造工程上、高分子固体電解質層用の固体電解質を硬化するにあたり、表面に剥離性のフィルムなどを用いる場合には、そのフィルムとの接着強度が高いと、剥離する場合に問題を引き起こし、生産性を著しく低下させるといった問題がおこる。この発明において、ある物質に対して、「電極内部の固体電解質の接着強度>正負極間に介在する高分子固体電解質層に用いる固体電解質の接着強度」の関係を満たす固体電解質を採用することにより、長期信頼性の高い電池を得ることができる。

【0038】つまり、電極中の固体電解質は活物質材料と強い接着性を有し、充放電に伴う体積変化に追従し、正負極間に介在する高分子固体電解質層に用いる固体電解質には、接着強度の弱い材料を用いることによって、表面にかぶせるフィルムなどの剥離性を向上させることによって生産性を上げることが可能となる。ここで、ある物質とは便宜上ポリエチレン性のフィルムなどを意味する。

【0039】高分子固体電解質層には繊維状（織布状または不織布状）の有機化合物が含まれていてもよい。この化合物は、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維あるいはポリエステル繊維の少なくとも1種であれば、有機溶媒に対する安定性が高くなる。また、これら繊維状有機化合物は透気度が1~500  $\text{sec}/\text{cm}^3$ の物性を有する不織布である。透気度が1  $\text{sec}/\text{cm}^3$ より低いとイオン伝導度が十分に得られず、500  $\text{sec}/\text{cm}^3$ よりも高いと機械的強度が十分でなく、電池の短絡を引き起こしやすいので好ましくない。さらに、電解

質層を構成するイオン伝導性化合物と繊維状有機化合物の重量比率が 91 : 9 ~ 50 : 50 の範囲が適当である。イオン伝導性化合物の重量比率が 91 よりも高いと機械的強度が十分に得られず、50 よりも低いとイオン伝導度が十分に得られないので好ましくない。

【0040】高分子固体電解質層および電極内の固体電解質の前駆体の架橋方法としては、紫外線、電子線、可視光などの光エネルギーを用いる方法、加熱による方法を用いることができる。必要であれば重合開始剤を用いることも重要である。特に紫外線あるいは加熱による架橋方法においては、数%以下の重合開始剤を加えることが好ましい。重合開始剤としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA)、ベンゾイルパーオキシド (BPO) などの市販品を用いることができる。また、紫外線の波長は 250 ~ 360 nm が適当である。

【0041】上記方法で高分子固体電解質層を形成した後、その上に予め電極内部に固体電解質前駆体と必要であれば電解液を含ませた正極層および/または負極層上に載置し、架橋することが好ましい。この方法により、電極内部にイオン伝導度の高い低粘度溶媒を含ませても上から高分子固体電解質層が蓋をすることになり、低粘度溶媒の揮発が抑えることができる。したがって、電極内部の抵抗が低下し高負荷時にも優れた特性を有するポリマー二次電池を作製することができる。また、電極内部のポリマー濃度も高分子固体電解質層のそれよりも下げても液漏れが起らず、内部抵抗の低いポリマー二次電池を作製することができる。

【0042】正極活物質は、リチウムを含有するカルコゲン化合物が最初の充電に必要な炭素負極へのリチウム挿入反応のリチウム源を予め有していることから好ましい。特に、リチウムを含有する金属酸化物がその充放電電位が高いため、高エネルギー密度の電池を構成することが可能である。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  あるいは  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0043】また、上記正極層、負極層を作製する時、均一な混合分散系塗布液 (ペースト) を得る目的や、正極層、負極層の各種特性 (放電特性ならびに充放電サイクル特性など) を向上させる目的のために、適宜結着材や導電材を加えることができる。

【0044】結着材を用いる場合には、熱可塑性樹脂および弾性を有するポリマーを溶媒に溶解させた結着材溶液に、電極活物質や、場合によっては上記イオン伝導性化合物などを分散させたものを塗布液として用いる方法が挙げられる。

【0045】上記結着材の一例を示すと以下のようなものが挙げられる。すなわち、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロ

ロブレン、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、スチレンおよびその誘導体、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ジエン類 (例えば、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、ブタジエンなど) などの化合物の重合体および上記化合物の共重合体などが挙げられる。具体例としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴムなどである。

【0046】導電材は、各電極の電池反応を阻害せず、化学反応を起こさない電子伝導性材料が望ましい。一般的には、人造黒鉛、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛など)、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉末、導電性金属酸化物などの導電材料を、正極および負極形成用の合材内に混合して、電子伝導性の向上を図ることができる。

【0047】結着材の添加量については特に限定されないが、電極中の結着材の量が 1 ~ 25 重量% の範囲が好ましい。導電材の添加量については、これも特に限定はされないが、電極中の導電材の量が 2 ~ 15 重量% の範囲が好ましい。

【0048】正極層および負極層を、正極集電体上および負極集電体上に形成する方法については、例えば、アプリケーションロールなどのロールコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用いて均一な厚みに塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。なお、これらの手段を用いた場合、電解質層および集電体と接触する電極活物質の実表面積を増加させることが可能である。このことにより、用途に応じた厚みおよび形状に配置することができる。

【0049】正極集電板としては、アルミニウム、ステンレス、チタン、銅などの材料が、また、負極集電板としては、ステンレス、鉄、ニッケル、銅などの材料が好ましいが、これらに特に限定するものではない。また、その形態は箔、メッシュ、エキスパンドメタル、ラステ、多孔体あるいは樹脂フィルムに電子伝導材をコートしたものなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0050】上記電池の形状は、円筒型、コイン型、フィルム型、カード型などがあるがこれらに限定されるものではない。また、外装材としては金属、Al ラミネート樹脂などが挙げられる。

【0051】

【実施例】以下、この発明を実施例により具体的に説明するが、この発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】以下のすべての実施例および比較例で使用するイオン伝導性化合物の前駆体を波長 365 nm の紫外線により架橋する際、開始剤 DMPA を前駆体の 0.

1 重量%の割合で使用した。

【0053】また、この発明で作製した電池の概略構成説明図を図1および図2にそれぞれ示す。

【0054】まず、図1および図2において、ポリマー二次電池8は、正極5と、電解質層6と、負極7と、これらの外装材4とから主としてなる。なお、1は負極7の端子、2は正極5の端子、3は外装材4のシール部である。更に、図3に電極および高分子固体電解質層の断面の概略拡大図を示す。図中、9は高分子固体電解質層、10は電極中の固体電解質、11は活物質、12は集電体である。

【0055】(実施例1) X線広角回折法による( $d_{002}$ ) = 0.336 nm、( $L_c$ ) = 100 nm、( $L_a$ ) = 97 nm で BET 法による比表面積が  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径  $10 \mu\text{m}$  である表面非晶質黒鉛の粉末に、結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 9 重量% 混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて混合溶解して得たペーストを厚さ  $20 \mu\text{m}$  の圧延銅箔にコーティングし、乾燥およびプレス後、負極を得た。この電極面積は  $9 \text{ cm}^2$ 、厚さ  $85 \mu\text{m}$  であった。

【0056】平均粒径  $7 \mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末に、結着材として PVDF を 7 重量% と、導電材として平均粒径  $2 \mu\text{m}$  のアセチレンブラック 5 重量% とを混合し、NMP を加えて混合溶解して得たペーストを厚さ  $20 \mu\text{m}$  の圧延アルミ箔にコーティングし、乾燥およびプレス後、正極を得た。この正極面積は  $9 \text{ cm}^2$ 、厚さ  $80 \mu\text{m}$  であった。

【0057】高分子固体電解質層の支持体として、ポリエステル製の不織布で、透気度  $380 \text{ sec}/\text{cm}^3$ 、面積  $10 \text{ cm}^2$ 、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のものに、固体電解質前駆体として、 $\text{LiBF}_4$  をエチレンカーボネート (以下 EC) とジエチルカーボネート (以下 DEC) の 1 : 1 (体積比) の溶媒に 13 重量% になるように溶解した電解液  $50 \text{ g}$  に、ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体ジアクリレート (平均分子量  $5000$ )  $10 \text{ g}$  を溶解し、該前駆体を不織布内部まで浸透させるため減圧下で 15 分間放置した。そして  $38 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射した。この時の固体電解質と繊維状有機化合物との重量比は 90 : 10 であった。

【0058】正極層については、まず  $\text{LiBF}_4$  を PC と EMC の混合溶媒 (PC 含有率 35 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体ジアクリレート (平均分子量  $5000$ ) とポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体アクリレート (平均分子量  $500$ ) の等重量混合物を重量比で 95 : 5 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間正極を放置し、それに電解液と前駆体混合物との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0059】そして、その正極上に高分子固体電解質層を載置して、 $38 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで正極層を得た。その時の正極層と高分子固体電解質層との合計厚さは  $100 \mu\text{m}$  であった。

【0060】負極層については、まず  $\text{LiBF}_4$  を EC と GBL の混合溶媒 (EC 含有率 35 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体ジアクリレート (平均分子量  $5000$ ) を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間負極を放置し、それに電解液と前駆体との混合液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0061】そして、その負極の上から  $38 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで負極層を得た。その時の負極層の厚さは  $85 \mu\text{m}$  であった。

【0062】このようにして得られた正極層と高分子固体電解質層との複合体と、負極層とを貼り合わせ、高分子固体電解質を用いた電池を作製した。

【0063】(比較例1) 正極、負極および高分子固体電解質層は実施例1で用いたものと同じものを使用した。

【0064】正極層については、まず  $\text{LiBF}_4$  を PC に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体ジアクリレート (平均分子量  $5000$ ) とポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体アクリレート (平均分子量  $500$ ) の等重量混合物を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間正極を放置し、それに電解液と前駆体混合物との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0065】そして、その正極の上から  $38 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで正極層を得た。その時の正極層の厚さは  $80 \mu\text{m}$  であった。

【0066】負極層については、まず  $\text{LiBF}_4$  を EC と GBL の混合溶媒 (EC 含有率 35 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、固体電解質の前駆体であるポリエチレンオキシド・ポリプロピレンオキシド共重合体ジアクリレート (平均分子量  $5000$ ) を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間負極を放置し、それに電解液と前駆体との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0067】そして、その負極の上から  $38 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで負極層を得た。その時の負極層の厚さは  $85 \mu\text{m}$  であった。

【0068】このようにして得られた正極層と高分子固体電解質層と負極層とを逐次貼り合わせ、高分子固体電解質を用いた電池を作製した。

【0069】(実施例2) 正極および負極は実施例1で

用いたものと同じものを使用した。

【0070】高分子固体電解質層については、まず  $\text{LiPF}_6$  を EC と GBL の混合溶媒 (EC 含有率 35 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、固体電解質の前駆体であるポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体ジアクリレート (平均分子量 5000) を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その混合溶液を、透気度 380  $\text{sec}/\text{cm}^3$ 、面積 10  $\text{cm}^2$ 、厚さ 20  $\mu\text{m}$  のポリエテル製の不織布に浸漬し、前駆体を不織布内部まで浸透させるため減圧下で 15 分間放置した。そして 38  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射した。この時の固体電解質と繊維状有機化合物との重量比は 90 : 10 であった。

【0071】正極層については、まず  $\text{LiPF}_6$  を PC に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、固体電解質の前駆体であるポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体ジアクリレート (平均分子量 5000) を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間正極を放置し、それに電解液と前駆体混合物との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0072】そして、その正極の上から 38  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで正極層を得た。その時の正極層の厚さは 80  $\mu\text{m}$  であった。

【0073】負極層については、まず  $\text{LiPF}_6$  を EC、PC および EMC の混合溶媒 (EC : 35 重量%、PC : 17 重量%、EMC : 35 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体ジアクリレート (平均分子量 7000) とポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体アクリレート (平均分子量 2000) の等重量混合物を重量比で 95 : 5 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間負極を放置し、それに電解液と前駆体との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0074】そして、その負極上に高分子固体電解質層を載置して、38  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで負極層を得た。その時の負極層と高分子固体電解質層との合計厚さは 105  $\mu\text{m}$  であった。

【0075】このようにして得られた正極層と、負極層と高分子固体電解質層との複合体とを貼り合わせ、高分子固体電解質を用いた電池を作製した。

【0076】(比較例 2) 正極、負極および高分子固体電解質層は実施例 2 で用いたものと同じものを使用した。

【0077】正極層については、まず  $\text{LiPF}_6$  を PC に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体ジアクリレート (平均分子量 500

0) を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間正極を放置し、それに電解液と前駆体混合物との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0078】そして、その正極の上から 38  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで正極層を得た。その時の正極層の厚さは 80  $\mu\text{m}$  であった。

【0079】負極層については、まず  $\text{LiPF}_6$  を EC および PC の混合溶媒 (EC : 60 重量%、PC : 27 重量%) に 13 重量% になるように溶解した電解液を調製し、その電解液と、ポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体ジアクリレート (平均分子量 7000) とポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド共重合体アクリレート (平均分子量 2000) の等重量混合物を重量比で 90 : 10 になるように調製した。その後、減圧下で 5 分間負極を放置し、それに電解液と前駆体との混合溶液を注液し、さらに 15 分間放置した。

【0080】そして、その負極の上から 38  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度で紫外線を 2 分間照射することで負極層を得た。その時の負極層の厚さは 85  $\mu\text{m}$  であった。

【0081】このようにして得られた正極層と高分子固体電解質層と負極層とを逐次貼り合わせ、高分子固体電解質を用いた電池を作製した。

【0082】(実施例 3) X 線広角回折法による ( $d_{002}$ ) = 0.337 nm、( $L_c$ ) = 100 nm、( $L_a$ ) = 100 nm で BET 法による比表面積が 10  $\text{m}^2/\text{g}$  である人造黒鉛粉末に、結着材として PVDF を 9 重量% 混合し、NMP を加えて混合溶解して得たペーストを厚さ 20  $\mu\text{m}$  の圧延銅箔にコーティングし、乾燥およびプレス後、負極を得た。この電極面積は 9  $\text{cm}^2$ 、厚さ 85  $\mu\text{m}$  であった。

【0083】上記負極を用いること以外は、実施例 2 と同様にして高分子固体電解質を用いた電池を作製した。

【0084】実施例 1~3、比較例 1 と 2 の電池を定電流 2.3 mA で電池電圧 4.1 V になるまで充電し、4.1 V に到達後、定電圧で前充電時間 12 時間充電した。放電は各定電流 2.3 mA、5 mA、10 mA、20 mA で電池電圧 2.75 V になるまで充電した。この条件での各放電電流値に対する放電容量の結果を図 4 に示す。

【0085】実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2 の結果からも明かなように、予め用意しておいた高分子固体電解質層を正極または／および負極上に載置した後、電極中の固体電解質の前駆体を架橋する方が、電極内部に低粘度溶媒を使用することが可能となり、かつ、電極／高分子固体電解質層界面の数も減らすことが可能となり、電池の内部抵抗を低減することができ、電池の高負荷特性が向上することが判明した。

【0086】また、実施例 2 と実施例 3 の電池を定電流

2. 3mAで電池電圧4.1Vになるまで充電し、4.1Vに到達後、定電圧で前充電時間12時間充電した。放電は定電流2.3mAで電池電圧2.75Vになるまで放電した。この充放電条件でサイクル特性を評価した。その結果を図5に示す。

【0087】この結果および図5より、表面非晶質炭素材料を負極に用いた電池の方が電解質層中のイオン伝導性化合物の分解を抑え、負極/電解質層界面の破壊が抑えられることによりサイクル特性に優れた電池を作製できることが判明した。

【0088】

【発明の効果】少なくとも炭素材料を活物質とする負極層と、少なくともリチウムを含有するカルコゲン化合物を活物質とする正極層と、前記正負極層間に介在する高分子固体電解質層とを備えたポリマー二次電池であって、少なくとも正極層あるいは負極層の一方が、高分子固体電解質層に含まれる固体電解質と同一または異なる固体電解質を含み、固体電解質が、その前駆体を正極層あるいは負極層内に予め溶液として含浸させ、正極層あるいは負極層の上に前記高分子固体電解質層を載置した後、架橋させたものであることで、電池内部の抵抗を低減することが可能となり、高負荷特性に優れたポリマー二次電池を提供することができる。

【0089】さらにこの発明によれば、低沸点溶媒を含有するゲル状の固体電解質を使用することが可能となり、電池内部の抵抗が低減でき、高負荷特性に優れたポリマー二次電池を提供することができる。

【0090】また、この発明によれば、予め電極内部に含ませた固体電解質のポリマー濃度を電解質層のポリマー濃度より低くすることが可能となり、電池内部の抵抗を低減できるだけでなく、充放電に伴う電極の体積変化に追従できる固体電解質を構成することができ、サイク

ル特性に優れたポリマー二次電池を提供することができる。

【0091】この発明によれば、負極活物質が黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させたものであるため、充電時の高分子固体電解質あるいは電極中の固体電解質の分解を抑えることが可能となるため、界面の破壊、界面での反応生成物による抵抗の増大が抑えられ、長期信頼性に優れたポリマー二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例および比較例で用いた評価用のポリマー二次電池の概略外観図である。

【図2】実施例および比較例で用いた評価用のポリマー二次電池の概略断面図である。

【図3】実施例および比較例のポリマー二次電池の電極および高分子固体電解質層の断面の概略拡大図である。

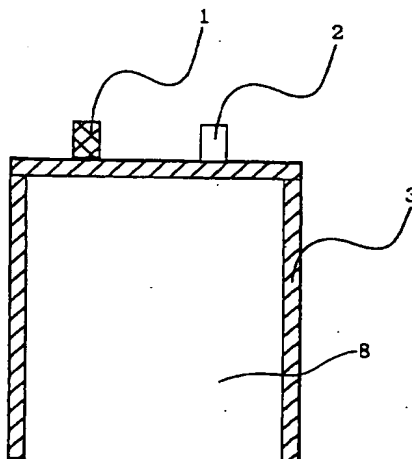
【図4】実施例および比較例のポリマー二次電池の電流負荷特性を示すグラフである。

【図5】実施例のポリマー二次電池のサイクル特性を示すグラフである。

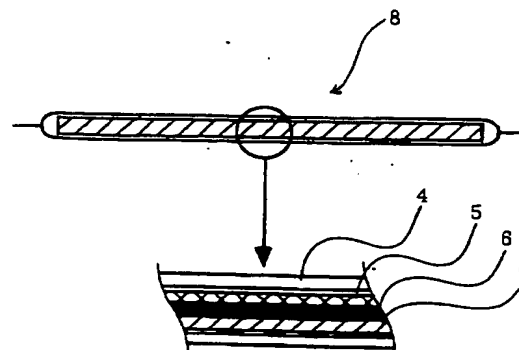
20 【符号の説明】

- 1 負極端子
- 2 正極端子
- 3 外装材シール部
- 4 外装材
- 5 正極
- 6、9 高分子固体電解質層
- 7 負極
- 8 評価用ポリマー二次電池
- 10 電極中の固体電解質
- 11 活物質
- 12 集電体

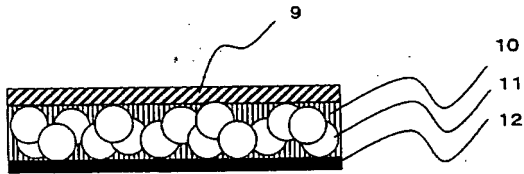
【図1】



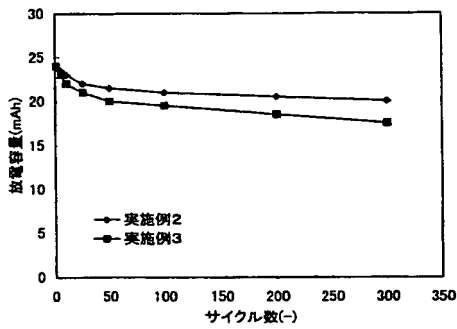
【図2】



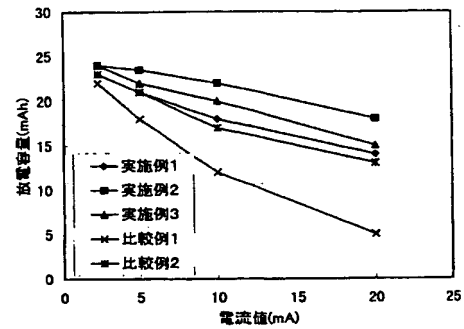
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 虎太 直人  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内
- (72)発明者 西島 主明  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内
- (72)発明者 見立 武仁  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

- (72)発明者 松田 雅子  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内
- Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK03 AK05  
AL06 AL07 AL08 AM00 AM16  
BJ03 BJ12 CJ11 CJ21 CJ22  
CJ23 CJ28 DJ09 HJ10  
5H050 AA02 AA07 AA12 BA17 CA08  
CA09 CA11 CB07 CB08 CB09  
DA02 DA03 DA13 DA14 FA02  
GA11 GA21 GA22 GA23 GA27  
HA10